

The present invention relates to an electron beam-curable resin composition and a composite sheet material produced from the resin composition. More particularly, the present invention relates to an electron beam-curable resin composition capable of being converted to an electron beam-cured resin having a low surface energy and a composite sheet material comprising an electron beam-cured resin coating layer produced from the resin composition and having high slipperiness, antiblocking property and high gloss.

It is known that a high gloss coated sheet, typically a cast coated paper sheet, can be produced by a process in which a paper sheet substrate is coated with a coating layer comprising, as principal components, a pigment and a binder, the coating layer is, while it contains water and is in plastic condition, brought into contact with a mirror-finished surface at a high temperature under pressure, and is dry-finished, and the resultant composite sheet having the dried high gloss coating layer is produced. However, the above-mentioned conventional coated sheet is unsatisfactory in the gloss thereof and thus a new type of coated sheet having a further increased gloss has been demanded.

To solve the above-mentioned problem, it has been attempted to produce a sheet material having a high gloss by a so-called laminate-coating method in which a surface of a substrate sheet is coated with a melted resin in the form of a film, the melted resin coating layer is brought into a peripheral surface of a metallic, cylindrical rotor under pressure to cool-solidify the melted resin layer, and the cooled resin layer is separated from the metallic, cylindrical rotor, to produce a composite sheet material having a high gloss coating layer; or by an electron beam-irradiation cast method in which a surface of a substrate sheet is coated with a coating liquid composition comprising, as a principal component, an electron beam-curable organic unsaturated compound, which will be referred to as an electron beam-curable resin composition hereinafter, the resultant coated electron beam-curable resin composition layer is brought into contact with a casting surface, or a peripheral surface of a metallic, cylindrical rotor under pressure, and is cured by applying an electron beam irradiation thereto, and then the resultant composite sheet material having an electron beam-cured resin coating layer is separated from the casting surface or the peripheral surface of the metallic, cylindrical rotor.

The conventional composite sheet material produced by the electron beam irradiation-cast method as mentioned above, which sheet will be referred to as an EB sheet, is advantageous in that the electron beam-cured resin layer surface has a high gloss but is disadvantageous in that the electron beam-cured resin layer per se exhibits a high flatness and accordingly, frictional resistance against its supporting sheet is increased and jamming or multi-feeding often occurs when the electron beam-cured resin layer is used, for instance, in automatic printing machine and so on. This is a big disadvantage of the conventional EB sheet.

# ELECTRON RADIATION CURING RESIN COMPOSITION AND COMPOSITE SHEET MATERIAL PRODUCED BY USING THE COMPOSITION

Publication number: JP2000297218

Publication date: 2000-10-24

Inventor: FUJITA HIROTAKE; SHIRAI KAZUHIKO

Applicant: OJI PAPER CO

Classification:

- international: B32B27/30; C08L33/04; C08L101/02; G03C1/79; G03G7/00; B32B27/30; C08L33/00; C08L101/00; G03C1/775; G03G7/00; (IPC1-7): C08L101/02; B32B27/30; C08L33/04; G03C1/79; G03G7/00

- European:

Application number: JP19990105138 19990413

Priority number(s): JP19990105138 19990413

Report a data error here

## Abstract of JP2000297218

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an electron radiation curing resin composition giving a composite sheet material having excellent slipperiness and antiblocking property and high gloss by including a specific di(meth)acrylate oligomer in an electron radiation curing organic compound at a specific ratio. **SOLUTION:** The objective composition is produced by mixing 100 pts.wt. of an electron radiation curing organic compound with 10-90 pts.wt. of a di(meth) acrylate oligomer having a molecular weight of 450-5,000 and containing one or more  $\geq 8$ C straight-chain alkyl side chain structures (S-R) expressed by the formula [R is an  $\geq 8$ C straight-chain alkyl; S is a spacer unit; J is a bonding unit connecting one or more (meth)acryloyl-containing structures, a main chain skeleton and the straight-chain alkyl side chain structure (S-R)]. The oligomer can be produced by reacting a monomer or polymer constituting the main chain skeleton with a side chain unit precursor compound containing the group of the formula and a compound having (meth)acryloyl group.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-297218

(P2000-297218A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	2 H 0 2 3
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A 4 F 1 0 0
C 0 8 L 33/04		C 0 8 L 33/04	4 J 0 0 2
G 0 3 C 1/79		G 0 3 C 1/79	
G 0 3 G 7/00	1 0 1	G 0 3 G 7/00	1 0 1 B
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-105138

(22) 出願日 平成11年4月13日 (1999. 4. 13)

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 藤田 裕丈

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製  
紙株式会社東雲研究センター内

(72) 発明者 白井 和彦

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製  
紙株式会社東雲研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子線硬化性樹脂組成物およびそれを用いたシート状複合材料

## (57) 【要約】

【課題】 滑り性に優れ、ブロッキングを起こすことなく、白紙光沢度の高いシート状複合材料、およびそれに使用可能な電子線硬化性樹脂組成物を提供。

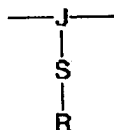
【解決手段】 電子線硬化性有機化合物100重量部中に、炭素数が少なくとも8個の直鎖状アルキル側鎖構造を少なくとも1個有し、かつ分子量450～5000であるジ(メタ)アクリレートオリゴマーを10～90重量部含有する電子線硬化性樹脂組成物である。またシート状支持体と、この少なくとも一面に形成され、かつ前記電子線硬化性樹脂組成物の電子線硬化樹脂被覆層とを有するシート状複合材料であり、その表面の水に対する接触角が、70°以上であることが好ましく、さらにその表面の、JIS K7125に基づく静摩擦係数が0.7以下であることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子線硬化性有機化合物100重量部に、下記一般式(1)で表される炭素数が少なくとも8個の直鎖状アルキル側鎖構造(—S—R)を少なくとも1個有し、かつ分子量450～5000であるジ(メタ)アクリレートオリゴマーを10～90重量部含有することを特徴とする電子線硬化性樹脂組成物。

## 【化1】

## 一般式1:



【式中のRは炭素数が少なくとも8個の直鎖状アルキル基、Sはスペーサーユニット、およびJは、少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基含有構造と、主鎖骨格と、直鎖状アルキル側鎖構造(—S—R)とを繋ぐ結合ユニットを表す。】

【請求項2】 電子線を照射して得られた硬化体表面の水に対する接触角が、70°以上である請求項1記載の電子線硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 シート状支持体と、この少なくとも一面上に形成され、かつ前記電子線硬化性樹脂組成物の電子線硬化樹脂被覆層とを有することを特徴とするシート状複合材料。

【請求項4】 前記電子線硬化樹脂被覆層表面の水に対する接触角が、70°以上である請求項3記載のシート状複合材料。

【請求項5】 前記電子線硬化樹脂被覆層表面の、J I S K 7125に基づく静摩擦係数が0.7以下である請求項3記載のシート状複合材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子線硬化性樹脂組成物およびそれを用いたシート状複合材料に関し、さらに詳しく述べるならば、表面エネルギーの低い電子線硬化樹脂を与える電子線硬化性樹脂組成物、およびそれを被覆してなり、滑り性および耐ブロッキング性に優れた高い光沢を有するシート状複合材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、キャスト塗被紙と呼ばれる光沢塗被紙は、顔料および接着剤を主成分とする塗被層を、それが水を含んで可塑状態にある間に加熱された鏡面に圧接し、乾燥仕上げして形成された強光沢塗被層を設けたものであるが、強光沢塗被紙としての光沢度は満足のできるものではなく、さらに高い光沢度を有するものが望まれている。

【0003】この問題点を解決するために、シート状支持体に溶解した樹脂をフィルム状にして重ね、これを平

滑で強光沢な金属製円筒型回転体に圧接して冷却し、冷却後に金属製円筒型回転体から剥離して強光沢塗被層を形成する、いわゆるラミネートコーティング方式や、前記のラミネートコーティング方式の溶解樹脂の代わりに、電子線硬化性有機化合物を主成分とした塗料組成物(以下、電子線硬化性樹脂組成物という。)から形成された塗布液層を、成型面あるいは金属製円筒型回転体に圧接し、これに電子線を照射して硬化するキャスト電子線照射方式が行われ、これらの方式により高い光沢度を有するシート状複合材料が得られるようになった。

【0004】しかしながら、前記のようにしてキャスト電子線照射方式により作製したシート状複合材料(以下、EBシート材料と称する。)は、その表面が高平滑であるがゆえに、シート状支持体裏面との摩擦抵抗が大きく、滑り性が芳しくないため、例えば、このEBシート材料を用いて印刷作業や他の加工作業を行なう場合、自動給紙機や自動折り機などを用いた際に重送やジャミングを起こしたり、積層して保管する際にもブロッキングを起こすなどの作業性が問題となっていた。また電子線硬化樹脂被覆層の表面同士を直接接した場合も同様で、平滑性が高いがゆえに、真空接着のような現象が起き、摩擦抵抗が大きくなる場合、その現象によって貼り付いてしまう場合、また一度貼り付いてしまうと、それらを簡単には分離開放できない場合もあり、これらの問題がEBシート材料を硬化樹脂層同士が直接接する書籍の表装や、袋もの、箱ものなどの包装材料、ポスターやカレンダーなど平板状で使用される以外の印刷材料などの各種用途への展開を困難としている大きな要因の一つにもなっていた。

【0005】従来、前記の問題点を解決するために、シリコン樹脂やフッ素樹脂を含む樹脂組成物を用いる方法が特開昭63-9580号公報や特開平5-51897号公報などに開示されており、また特開昭59-171030号公報、特開平8-283529号公報、特開平9-21093号公報、特開平9-208853号公報および特開平9-309905号公報などには、側鎖を有する電子線硬化性樹脂組成物または熱硬化性樹脂組成物を用いたコーティング材や表面保護材などが開示されているが、それらの材料を単純に転用するだけでは、要求される諸物性を満たしながら、EBシート材料の滑り性および耐ブロッキング性を向上させるという目的を達成することはできなかった。

【0006】また本発明の構成と一定の共通点を持つ他の分野における従来技術として、例えば、E. D. Jordan, Jr., J. Poly. Sci., 10, 3347(1972), N. A. Palate et al., J. Poly. Sci.: Macromol. Rev., 8, 117(1974), P. L. Magagnini et al., Macromolecules, 13, 12(1980)などや、特開平8-258038号公報、特開平9-251272号公報、特開平9-251273号公報などを挙げることができるが、本発明とそれらとは樹

脂そのもの、その組成物の構成や組成比、および樹脂硬化体の製造方法など数多くの点において異なるばかりでなく、課題や目的も異なっている。さらにそれらの明細書の中には、本発明の技術内容についての示唆も教示もされていない。

【0007】一方、従来型の光沢塗被紙における同様の問題を解決するために、印刷やその他の加工などを施した半製品の表面にクリアラッカー状の塗料を塗布乾燥するプレスコート法や、前記のラミネートコーティング法による保護層を設けることが提案されているが、これらの方法では半製品にさらに加工を施す工程が加わるため、作業が煩雑となるばかりでなく、製品納入までの作業日程を余分に要する上、歩留まりの低下を招き、光沢感や美粧性などの品質も十分満足できるものではなかった。

【0008】以上のように、前記既存の技術は高い平滑性や光沢などの諸物性をも満たすと同時に、EBシート材料を被覆している硬化樹脂フィルム層とその支持体裏面との摩擦抵抗を低減させ、重送やブロッキングを防ぎ、作業性を低下させることがなく、さらにその硬化樹脂フィルム層同士が直接接した場合にも貼り付いたりすることがなく、実用に耐え得るEBシート材料を製造するための十分な問題解決策を与えていないのが現状であり、根本的な解決策の提案が望まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は従来技術の前記の問題点を解決し、電子線硬化樹脂被覆面とシート状支持体裏面との滑り性を改善することにより、自動給紙機や自動折り機などでの重送やジャミングを低減し、さらに電子線硬化樹脂被覆面とシート状支持体裏面とを積層して接触させた場合ばかりではなく、電子線硬化樹脂被覆面同士を積層して接触させた場合にもブロッキングを起こさない高い光沢有するシート状複合材料を提供しようとするものである。

【0010】

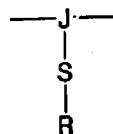
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究の結果、電子線硬化性樹脂被覆層を形成するための電子線硬化性樹脂塗料組成物中に、特定の直鎖状アルキル側鎖を有する分子量450～5000のジ(メタ)アクリレートオリゴマーを含むことにより、前記問題点を解決し得ることを見だし、滑り性および耐ブロッキング性に優れた高い光沢を有するシート状複合材料の作製を可能とすることを見出し、本発明を完成させたのである。

【0011】すなわち本発明に係る電子線硬化性樹脂組成物は、電子線硬化性有機化合物100重量部中に、下記一般式(1)で表される炭素数が少なくとも8個の直鎖状アルキル側鎖構造(—S—R)を少なくとも1個有し、かつ分子量450～5000であるジ(メタ)アクリレートオリゴマーを10～90重量部含有することを

特徴とするものである。

【化2】

一般式1:



〔式中のRは炭素数が少なくとも8個の直鎖状アルキル基、Sはスペーサーユニット、およびJは、少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基含有構造と、主鎖骨格と、直鎖状アルキル側鎖構造(—S—R)とを繋ぐ結合ユニットを表す。〕

【0012】また前記電子線硬化性樹脂組成物は、電子線を照射して得られた硬化体表面の水に対する接触角が、70°以上であることが好ましい。

【0013】本発明に係るシート状複合材料は、シート状支持体と、この少なくとも一面に形成され、かつ前記電子線硬化性樹脂組成物の電子線硬化樹脂被覆層とを有することを特徴とするものである。

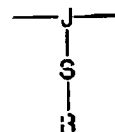
【0014】さらに前記シート状複合材料は、前記電子線硬化樹脂被覆層表面の水に対する接触角が、70°以上であることが好ましく、また前記電子線硬化樹脂被覆層表面の、JIS K7125に基づく静摩擦係数が0.7以下であることが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】 本発明に係るシート状複合材料には、下記一般式(1)で表される少なくとも炭素数が少なくとも8個の直鎖状アルキル側鎖構造(—S—R)を分子中に少なくとも1個有する分子量450～5000、好ましくは650～3000のジ(メタ)アクリレートオリゴマーを含む電子線硬化性樹脂組成物を使用する。

【化3】

一般式1:



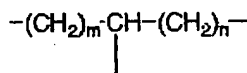
〔式中のRは炭素数が少なくとも8個の直鎖状アルキル基、Sはスペーサーユニット、およびJは、少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基含有構造と、主鎖骨格と、直鎖状アルキル側鎖構造(—S—R)とを繋ぐ結合ユニットを表す。〕

【0016】ここで、前記一般式(1)中、結合ユニットJは、主鎖骨格部分と直鎖状アルキル側鎖構造(—S—R)とを繋ぎ、さらに1個以上の原子または分子と結合可能な構造を取りうる有機構造体であり、好ましくは脂肪族または芳香族の炭化水素、アミド基などであり、

より好ましくは下記一般式(2)で表される脂肪族炭化水素のユニットである。ここで式中のm、nは互いに独立に0~2の整数である。

【化4】

一般式2:



【0017】また前記一般式(1)中、Sで表されるスパーサーユニットは、主鎖骨格部分と直鎖状アルキル側鎖Rとを結合ユニットJを介して繋ぐことの可能な有機構造体であり、好ましくは酸素原子、メチレン基、カルボニル基、オキシカルボニル基、オキシカルバモイル基およびアミノカルボニル基から選ばれた1種であり、より好ましくは酸素原子、オキシカルボニル基、オキシカルバモイル基およびアミノカルボニル基から選ばれた1種である。

【0018】さらに前記一般式(1)中、Rで表される直鎖状アルキル基の炭素数は8~50であることが好ましく、より好ましくは12~30、特に好ましくは14~22である。

【0019】本発明に用いられる電子線硬化性の直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマーは、主鎖骨格となる単量体あるいは重合体と、一般式(1)で表される直鎖状アルキル基を含む側鎖ユニット前駆体化合物および(メタ)アクリロイル基を有する化合物とを反応させて得られる。

【0020】すなわち本発明に用いられる直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマーは、既知の方法により合成することができるが、一般的には、主鎖骨格となる単量体あるいは重合体と、一般式(1)中のJで表されるジョイントを形成する前駆体化合物とを反応させた後、直鎖状アルキル基を含むユニット(−S−R)を導入し、さらにこれをヒドロキシ(メタ)アクリレートと反応させるか、あるいは主鎖骨格となる単量体あるいは重合体と、ジョイント(J)となる前駆体との反応生成物にヒドロキシ(メタ)アクリレートと反応させた後、直鎖状アルキル基を含むユニット(−S−R)とを導入することで得られる。

【0021】本発明の直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマーに直鎖状アルキル側鎖Rを導入するために用いられる化合物は、炭素数は8~50の直鎖状アルキル基を有する化合物である限り、特に制限はなく、例えばオクタン酸(C<sub>8</sub>)、ノナン酸(C<sub>9</sub>)、デカン酸(C<sub>10</sub>)、ラウリン酸(C<sub>12</sub>)、トリデカン酸(C<sub>13</sub>)、ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)、パルミチン酸(C<sub>16</sub>)、ステアリン酸(C<sub>18</sub>)、ベヘニン酸(C<sub>22</sub>)などのカルボン酸、およびそれらのエステル誘導

体、酸塩化物誘導体、それらを還元して得られるアルコール誘導体、およびそれらのイソシアネート誘導体などであり、好ましくはラウリン酸(C<sub>12</sub>)、トリデカン酸(C<sub>13</sub>)、ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)、パルミチン酸(C<sub>16</sub>)、ステアリン酸(C<sub>18</sub>)、ベヘニン酸(C<sub>22</sub>)などのカルボン酸、それらの酸塩化物誘導体、それらを還元して得られるアルコール誘導体、およびそれらのイソシアネート誘導体などである。

【0022】本発明の直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマーを合成するために用いられ、本発明の直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマーの主鎖骨格部分を形成する単量体あるいは重合体、およびヒドロキシ(メタ)アクリレートの種類には特に制限はない。

【0023】本発明の直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマーを合成するために用いられ、本発明のジ(メタ)アクリレートオリゴマーの主鎖骨格部分を形成する単量体あるいは重合体としては、

- (1) 直鎖状もしくは側鎖を有する分子量50~3000のアルキル構造含有有機化合物
- (2) 分子量30~300のアルキルジオールと硬化ヒマシ油との反応生成物の構造含有有機化合物
- (3) 不飽和高級脂肪酸の二量体に由来するダイマー酸構造含有有機化合物
- (4) 分子量100~3000のポリエーテル構造含有有機化合物
- (5) 分子量100~3000のポリエステル構造含有有機化合物

などを挙げることができる。

【0024】これらの前記の有機化合物を、後に前記一般式(1)中のジョイントJとなる前駆体化合物と反応させる必要があり、その分子両末端が水酸基、アミノ基、カルボン酸基あるいはチオール基などの官能基で置換されていることが好ましく、水酸基あるいはカルボン酸基で置換されていることがより好ましい。

【0025】前記直鎖状もしくは側鎖を有する分子量50~3000のアルキル構造含有有機化合物としては、低分子量アルカンのジオールやジカルボン酸であり、ポリオレフィンのジオールやカルボン酸、前記不飽和高級脂肪酸の二量体に由来するダイマー酸構造含有有機化合物としては、ダイマー酸、または水素化ダイマー酸のジオールやジカルボン酸であり、前記分子量100~3000のポリエーテル構造含有有機化合物としては、ポリエーテルジオール類であり、また前記分子量100~3000のポリエステル構造含有有機化合物としては、ポリエステルジオール類が好ましい。

【0026】さらに具体例で示すと、前記低分子量アルカンのジオールやジカルボン酸、またはポリオレフィンのジオールやカルボン酸としては、その分子量が50~

3000の範囲のものであれば、特に制限はない。前記低分子量アルカンのジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ブチレングリコール、イソブチレングリコール、ヘキサジオール、オクタジオール、デカジオール、ドデカジオール、テトラデカジオール、ヘキサデカジオール、オクタデカジオールやエイコサジオールなどを挙げることが出来る。また前記ポリオレフィンのジオールとしては、ポリエチレンのジオールやポリプロピレンのジオール、ポリブタジエンのジオール、水添ポリブタジエンのジオールやポリイソブレンのジオールなどを挙げることが出来る。これらの低分子量アルカンジオールまたはポリオレフィンジオールのそれぞれに対応するジカルボン酸を、前記低分子量アルカンのジカルボン酸およびポリオレフィンのジカルボン酸の例として挙げることが出来る。

【0027】また前記ポリエーテルジオールとしては、その分子量が100~3000の範囲のものであれば、特に制限はないが、例えば、ポリエチレングリコール、1、2-ポリプロピレングリコール、1、3-ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1、2-ポリブチレングリコール、ポリイソブチレングリコール、ポリテトラヒドロフランジオールなど、または前記ポリエーテルジオール化合物と他の化合物とのブロックおよびランダム共重合体のジオールなどを挙げることが出来る。

【0028】さらに前記ポリエステルジオールとしては、その分子量が100~3000の範囲のものであれば、特に制限はないが、例えば、1、2-プロパンジオール、1、3-ブタンジオール、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、イソブレングリコール、1、6-ヘキサジオール、2-メチル-2、4-ペンタンジオール、3-メチル-1、5-ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、2、5-ジメチル-2、5-ヘキサジオールなどの脂肪族ジオール類、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、4-tert-ブチルカテコール、2-tert-ブチルカテコール、1、4-ジヒドロキシナフタレン、p-ヒドロキシフェネチルアルコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどの芳香族ジオール類、および水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールF、水素化ビスフェノールSなどの脂環式ジオール類と、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸類、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸類、または水素化フタル酸のような脂環式ジカルボン酸などのジカルボン酸系化合物とから合成されるポリエステルジオールや、前記の分子量が100~3000の範囲のポリエステルジオールと他の化合物との、ブロック共重合体およびランダム共重合体が好ましく用いられ

る。

【0029】本発明の直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレート合成に用いられるヒドロキシ(メタ)アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、これらのなかで、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0030】本発明の前記特定の直鎖状アルキル基を側鎖に有するジ(メタ)アクリレートオリゴマーの分子量は、450~5000であり、好ましくは650~3000である。その分子量が450未満であれば、電子線照射によって硬化された塗膜は柔軟性が極端に乏しくなり、僅かに折り曲げた際にも塗膜表面にひび割れを生じやすく、本発明のシート状材料としての商品価値を著しく損ねてしまう場合があり、またそれが5000を越えると、粘度が極端に高くなりすぎて、流動性が不良となり、取り扱いやシート状支持体への塗工が困難となるばかりか、電子線照射によって硬化された塗膜には硬化不良によるベタつき感が残り、本発明に係るシート状複合材料として使用に耐えない場合がある。

【0031】上述のように本発明の直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートは、直鎖状アルキル基を含む側鎖ユニットを有していれば、ウレタン変性、エステル変性、エポキシ変性などの変性がされていても何ら差し支えがなく、その合成の簡便性、および電子線照射によって得られるその硬化体の強靱性が向上するなどの効果が期待できる時には、本発明の直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマーを変性することが好ましく、既知の方法により合成することができる。

【0032】例えば、ポリウレタン変性された本発明の直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマーは、主骨格となる単量体あるいは重合体と、一般式(1)中にJで表されるジョイントを形成する前駆体化合物とを反応させた後、直鎖状アルキル基を含むユニット(-S-R)を導入し、ポリイソシアネートと反応させた後、ヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させるか、あるいは主骨格となる単量体あるいは重合体とジョイント(J)の前駆体との反応生成物にポリイソシアネートと作用させた後、ヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させ、最後に直鎖状アルキル基を含むユニット(-S-R)を導入することにより得られる。

【0033】ここで、前記ポリイソシアネートの種類には特に制限はなく、例えば、2、4-トリレンジイソシアネート、2、6-トリレンジイソシアネート、1、3-キシリレンジイソシアネート、1、4-キシリレンジイソシアネート、1、5-ナフタレンジイソシアネート

ト、p-フェニレンジイソシアネート、4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3、3'-ジメチル-4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4、4'-ビフェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、2、2、4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、6-イソプロピル-1、3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、およびリジンジイソシアネートなどを用いてウレタン変性された本発明の直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートとを合成することができる。

【0034】これらのポリイソシアネートのうち2、6-トリレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、または4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどが、本発明の直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートとをウレタン変性するために好ましく用いられる。

【0035】本発明において、これらの直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマーは単独で、あるいはこれらのうちのいくつかを組み合わせで使用することができる。

【0036】本発明に用いられるシート状支持体被覆用電子線硬化性樹脂組成物は、前記直鎖型アルキル側鎖構造を有する分子量450~5000のジ(メタ)アクリレートオリゴマーを含む限り、特に限定されるものではないが、前記直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマーが、そのもの単体では比較的高粘度の液体または油脂状の固体であるので、そのハンドリング、およびシート状支持体上への塗工性を改良する目的から、下記の希釈剤モノマーを配合することが好ましい。

【0037】本発明に用いる希釈剤モノマーの種類は特に限定されるものではないが、下記の電子線硬化性化合物を単独あるいは数種類併用することが可能である。

【0038】希釈剤モノマーとしては、

- (1) 脂肪族、脂環族および芳香族の1~6価のアルコールおよびポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート化合物類
- (2) 脂肪族、脂環族および芳香族の1~6価のアルコールにポリアルキレンオキシドを付加させたもののジ(メタ)アクリレート化合物類
- (3) ポリ(メタ)アクリロイルアルキルリン酸エステル類
- (4) 多塩基酸とポリオールと(メタ)アクリル酸との反応生成物
- (5) イソシアネートとポリオールと(メタ)アクリル

酸との反応生成物

(6) エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応生成物

(7) エポキシ化合物とポリオールと(メタ)アクリル酸との反応生成物

(8) N-ビニルラクタム化合物類

などを挙げることができる。

【0039】具体的に述べるならば、単官能希釈剤モノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルホリン、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール(メタ)アクリレート、 $\omega$ -カルボキシポリカプロラクタンモノ(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アクリル酸ダイマー、アクリル酸-9、10-エポキシ化オレイル、メタクリル酸-9、10-エポキシ化オレイル、マレイン酸エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチレン(メタ)アクリレート、4、4-ジメチル-1、3-ジオキソランのカプロラクタン付加物の(メタ)アクリレート、3-メチル-5、5-ジメチル-1、3-ジオキソランのカプロラクタン付加物の(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性フェノキシ化リン酸(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムなどが用いられる。

【0040】多官能希釈剤モノマーとしては、エタンジオールジ(メタ)アクリレート、1、3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1、4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1、6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1、9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1、14-テトラデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1、15-ペンタデカンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メ



タ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、2-ブチル-2-エチルプロパジオールジ(メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジ(メタ) アクリレート、ポリエチレンオキシド変性ビスフェノールAジ(メタ) アクリレート、ポリエチレンオキシド変性水添ビスフェノールAジ(メタ) アクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールAジ(メタ) アクリレート、ポリプロピレンオキシド変性ビスフェノールAジ(メタ) アクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールエステルジ(メタ) アクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジ(メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸ジ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ) アクリレートモノステアレート、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、ポリオキシエチレンエピクロロヒドリン変性ビスフェノールAジ(メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ポリエチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ポリプロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸トリ(メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性グリセロールトリ(メタ) アクリレート、ポリエチレンオキシド変性グリセロールトリ(メタ) アクリレート、プロピレンオキシド変性グリセロールトリ(メタ) アクリレート、ポリプロピレンオキシド変性グリセロールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、ポリカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレートなどがある。

【0041】本発明に用いられるシート状支持体被覆用電子線硬化性樹脂組成物に、電子線硬化体の物性、特に柔軟性や強靱性を付与する目的から、下記の電子線硬化性オリゴマーを配合しても良い。

【0042】本発明に用いられる電子線硬化性オリゴマーとしては、

(1) 直鎖状もしくは側鎖を有する分子量300~10000のアルキル構造を有するオリゴマー

(2) 分子量30~300のアルキルジオールと硬化ヒマシ油の反応生成物の構造を有するオリゴマー

(3) 不飽和高级脂肪酸の二量体由来するダイマー酸構造を有するオリゴマー

(4) 分子量400~10000のポリエーテル構造を有するオリゴマー

(5) 分子量1000~10000のポリエステル構造を有するオリゴマー

などを挙げることができる。これら電子線硬化性オリゴマーは、前記の構造のいずれかを有していれば、ウレタン変性、エステル変性、エポキシ変性等の変性がされていても何ら差し支えない。

【0043】本発明の電子線硬化性樹脂組成物におけるこれらの直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ) アクリレートオリゴマーの含有量は、電子線硬化性樹脂組成物に含まれる電子線硬化性有機化合物100重量部中に10~90重量部であり、好ましくは20~80重量部である。直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ) アクリレートオリゴマーの含有量を電子線硬化性樹脂組成物に含まれる電子線硬化性有機化合物100重量部中に90重量部を越えて多くすると、電子線硬化性樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ、取り扱いが困難となり、硬化塗膜表面にベタつき感が残る問題が発生することがある。一方、直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ) アクリレートオリゴマーの含有量を10重量部よりも少なくすると、硬化体の柔軟性が損なわれて脆くなり、硬化塗膜がひび割れを起こしやすくなることがある。

【0044】本発明に係るシート状複合材料の表面平滑性および光沢度を高めるためには、電子線硬化樹脂被覆層をキャスト法によって製造することが好ましく、その具体的な製造方法としては、例えば、シート状支持体の一面上に、電子線硬化性樹脂組成物を塗布して塗布液層を形成し、これを平滑で強光沢な成型体である金属製円筒型回転体表面と重ね合わせ、それによって形成された重層体に電子線照射を施して、塗布液層硬化するとともに、シート状支持体と接合して積層体を形成し、この積層体を前記金属製円筒型回転体表面から剥離する直接塗工法を用いることができる。また他の製造方法としては、前記金属製円筒型回転体の一面上に、電子線硬化性樹脂組成物を塗布して塗布液層を形成し、これにシート状支持体表面を重ね合わせて、塗布液層を支持体表面に転写し、それによって形成された重層体に電子線照射を施して、塗布液層を硬化するとともに、電子線硬化樹脂被覆層とシート状支持体を接合して積層体を形成し、この積層体を前記金属製円筒型回転体表面から剥離する転写塗工法も用いることができる。

【0045】本発明に用いられるシート状支持体の種類に関しては特に制限はなく、紙(例えば上質紙、コート紙など)、プラスチックフィルム、布、不織布、または

アルミニウム箔など、その厚さが6~500 $\mu$ m程度のものを用いることができるが、好ましくは紙基体を用いる。紙基体としては、通常50~300 g/m<sup>2</sup>の坪量を有し、表面の平滑な紙基体がいられる。本発明で用いられる紙基体の種類には、特に制限は無い。紙基体を形成するパルプとしては、一般には、樺、楓などから製造した針葉樹パルプ、楓、ブナ、ポプラなどから製造した広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプなどの天然パルプを主成分とするものが広く用いられ、クラフトパルプ、サルファイトパルプ、ソーダパルプなどの晒パルプを使用できる。また合成繊維や合成パルプを含むパルプから製造した紙基体も使用できる。前記紙基体には、通常の各種添加剤、例えば乾燥紙力増強剤、サイズ剤、填料、湿潤紙力増強剤、定着剤、pH調整剤などを一種以上含むことができる。

【0046】また本発明に用いられるシート状支持体は、特にその材質を限定するものではないが、例えば上質紙のような紙基体の片面または両面にクレー、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、水酸化マグネシウム、プラスチックピグメントなどの顔料、およびアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体樹脂、酢酸ビニル-エチレン共重合体樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体樹脂、塩化ビニリデン樹脂などの合成樹脂とを主成分とする顔料塗被層を有するコート紙、キャストコート紙、アート紙などの顔料塗被紙であってもよい。

【0047】さらに本発明に用いられる紙基体の代わりに、プラスチックフィルムや、いわゆる合成紙のようなシート状支持体を使用することは、何ら差し支えない。例えば、ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂等のポリオレフィン系樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物を溶融押し出し法で形成したフィルムをシート状支持体として使用することもできる。また合成樹脂フィルムを擬紙化したいわゆる合成紙もシート状支持体として用いることができる。シート状支持体として用いられるプラスチックフィルムや、いわゆる合成紙には、クレー、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、二酸化チタン、水酸化マグネシウムなどの顔料、ステアリン酸亜鉛のような金属石鹸や各種の界面活性剤などの分散剤、および有色顔料などが一種以上が含まれてもよい。

【0048】成型体として使用する金属製円筒型回転体は、その材質形状を特に限定するものではなく、例えばステンレススチール、銅、クロムなどから形成され、鏡面仕上げされた平滑な周面を有しているものが用いられる。また電子線硬化樹脂被覆層と成型体表面との剥離を容易にするために、金属製円筒型回転体の表面にシリコンオイルやワックスなどの剥離助剤を供給することもできる。

【0049】一方、金属製円筒型回転体の他に成型体としてシート状の材料を使用することもできる。成型体と

して使用する成型用シート状材料としては、平滑かつ柔軟であればその材質に限定はないが、具体的にはポリエステルフィルムのようなプラスチックフィルム、金属シート、樹脂塗工紙、金属蒸着フィルム、金属蒸着紙等が好ましく、成型用シート状材料の表面には、電子線硬化樹脂被覆層の剥離を容易にするために、シリコンやワックス等の剥離助剤を供給しても良い。さらにシート状材料の表面に予め適宜の処理、例えばシリコン処理のような処理を施して、硬化した電子線硬化樹脂被覆層の剥離を容易にしても良い。成型体として使用するシート状材料は、エンドレスベルト状に加工されていても良い。成型体として使用するシート状材料は繰り返して使用することもできるが、度重なる電子線照射による衝撃はシート状材料を劣化させるために、この繰り返し使用の回数には限度がある。

【0050】金属製円筒型回転体の表面あるいは成型用シート状材料の表面に電子線硬化性樹脂組成物を塗被する方法としては、例えばバーコート法、エアードクターコート法、ブレードコート法、スクイズコート法、エアナイフコート法、ロールコート法、グラビアコート法、トランスファーコート法、コンマコート法、スミージングコート法、マイクログラビアコート法、リバーロールコート法、マルチロールコート法、ディップコート法、キスコート法、ゲートルールコート法、落下カーテンコート法、スライドコート法、ファウンテンコート法、およびスリットダイコート法などの塗工法を用いることができる。特に成型体として金属製円筒型回転体を使用する場合には、金属製円筒型回転体の表面に傷を付けないために、塗布用ゴムロールを使用するロールコート法あるいはオフセットグラビアコート法を用いることが好ましく、さらには非接触タイプのファウンテンコーターやスリットダイコーターなどが有利に用いられる。

【0051】本発明のシート状複合材料において、電子線硬化樹脂被覆層の塗被量は、硬化後において3~60 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは5~40 g/m<sup>2</sup>である。この塗被量が3 g/m<sup>2</sup>未満では、得られる塗被体の平滑性が不十分になり、美観性が得られず、光沢度が低下することがある。またそれが60 g/m<sup>2</sup>より多くなると、効果が飽和し、コスト高になることがある。

【0052】特にシート状支持体として紙基体を用いる場合には、電子線硬化樹脂被覆層の硬化後の塗被量が3 g/m<sup>2</sup>以上であることが好ましく、より好ましくは5~20 g/m<sup>2</sup>である。樹脂被覆量の塗被量が3 g/m<sup>2</sup>未満では紙基体の地合ムラを埋めきれず、電子線硬化樹脂被覆層の平滑性や美観性を損なう場合がある。

【0053】なお本発明においては、シート状複合材料の平滑性を向上し、シート状支持体とそれに接する電子線硬化樹脂被覆層との接着性を向上させるために、シー

ト状支持体とそれに接する電子線硬化樹脂被覆層との間に合成樹脂を主成分とするアンダーコート層を設けても何ら差し支えない。アンダーコート層に使用される合成樹脂としては、例えばアルキッド系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂またはこれらの共重合体樹脂などが挙げられ、溶剤系あるいは水性系媒体に溶解または分散して塗布する。またアンダーコート層形成のために電子線硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂も使用することができる。

【0054】また紙基体をシート状支持体として使用する場合には電子線硬化性樹脂組成物の紙基体への浸透を防止するために、別途ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、酸化澱粉などのバリアー剤でアンダーコート層を設けてもよい。

【0055】前記のようにシート状支持体とそれに接する電子線硬化樹脂被覆層との間にアンダーコート層を設けることは、シート状支持体上に電子線硬化性樹脂組成物を塗被して電子線硬化樹脂被覆層を形成する分野では一般に行われている手段であり、例えば電子線硬化性樹脂組成物を塗被した写真印画紙用支持体、電子写真用転写紙、感熱用基紙、工程用剥離紙、熱転写受容紙、インクジェット記録用紙、包装紙などで用いられている。

【0056】また本発明に用いられる電子線硬化性樹脂組成物には、分散剤、離型剤、消泡剤、着色剤、染料、防腐剤などの公知の助剤を必要に応じて配合することもできる。

【0057】電子線照射に用いられる電子線照射装置としては、特にその方式に限定はないが、例えばハンドグラブ型スキャニング方式、ダブルスキャニング方式、ブロードビーム方式、およびカーテンビーム方式等の電子線照射装置を用いることができる。これらの中でも比較的安価で大出力の得られるカーテンビーム方式が本発明に有効に用いられる。

【0058】電子線照射の際の加速電圧は100～300kVであることが好ましく、吸収線量としては、0.1～8Mradであることが好ましく、0.5～6Mradが特に好ましい。

【0059】

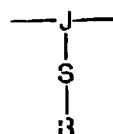
【実施例】 以下に実施例を挙げて本発明を、より具体的に説明するが、本発明は勿論これらにより限定されるものではない。

【0060】以下に示すシート状複合材料作製の実施例1～14において使用された本発明の特定の直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー1～9は次の通りである。

【0061】

【化5】

一般式1:



【0062】直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー1

分子中に多くとも2つ以下の前記一般式(1)で表される直鎖状アルキル側鎖構造を有するアルキル系ジアクリレートオリゴマー

〔分子量約1600、前記一般式(1)において、J、SおよびRは、それぞれ $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、平均炭素数17の直鎖アルキル基である。〕

【0063】直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー2

分子中に多くとも4つ以下の前記一般式(1)で表される直鎖状アルキル側鎖構造を有するアルキル系ジアクリレートオリゴマー

〔分子量約3600、前記一般式(1)において、J、SおよびRは、それぞれ $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、平均炭素数17の直鎖アルキル基である。〕

【0064】直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー3

分子中に多くとも6つ以下の前記一般式(1)で表される直鎖状アルキル側鎖構造を有するアルキル系ジアクリレートオリゴマー

〔分子量約2600、前記一般式(1)において、J、SおよびRは、それぞれ $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、平均炭素数17の直鎖アルキル基である。〕

【0065】直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー4

分子中に多くとも2つ以下の前記一般式(1)で表される直鎖状アルキル側鎖構造を有するアルキル系ジアクリレートオリゴマーを主成分として含有する電子線硬化性有機化合物

〔分子量約1800、前記一般式(1)において、J、SおよびRは、それぞれ $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、平均炭素数17の直鎖アルキル基である。〕

【0066】直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー5

分子中に多くとも2つ以下の前記一般式(1)で表される直鎖状アルキル側鎖構造を有する水添ダイマー酸系ジアクリレートオリゴマー

〔分子量約2200、前記一般式(1)において、J、SおよびRは、それぞれ $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、平均炭素数17の直鎖アルキル基である。〕

【0067】直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー6

分子中に多くとも2つ以下の前記一般式(1)で表され

る直鎖状アルキル側鎖構造を有するアルキル系ジアクリレートオリゴマーを主成分として含有する電子線硬化性有機化合物

〔分子量約1650、前記一般式(1)において、J、SおよびRは、それぞれ $-CH_2CHCH_2-$ 、 $-O(CO)-$ 、平均炭素数19の直鎖アルキル基である。〕

【0068】直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー7

分子中に多くとも2つ以下の前記一般式(1)で表される直鎖状アルキル側鎖構造を有するアルキル系ジアクリレートオリゴマー

〔分子量約1700、前記一般式(1)において、J、SおよびRは、それぞれ $-CH_2CHCH_2-$ 、 $-O(CO)-$ 、平均炭素数21の直鎖アルキル基である。〕

【0069】直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー8

分子中に多くとも2つ以下の前記一般式(1)で表される直鎖状アルキル側鎖構造を有するポリエーテル系ジアクリレートオリゴマー

〔分子量約2300、前記一般式(1)において、J、SおよびRは、それぞれ $-CH_2CHCH_2-$ 、 $-O(CO)-$ 、平均炭素数17の直鎖アルキル基である。〕

【0070】直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー9

分子中に多くとも2つ以下の前記一般式(1)で表される直鎖状アルキル側鎖構造を有するポリエーテルアルキル系ジアクリレートオリゴマー

〔分子量約2600、前記一般式(1)において、J、SおよびRは、それぞれ $-CH_2CHCH_2-$ 、 $-O(CO)-$ 、平均炭素数17の直鎖アルキル基である。〕

#### 組成物1

成 分	配合量
直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー1を主成分として含有する電子線硬化性有機化合物 (荒川化学工業社製)	50重量部

1, 9-ノナンジオールジアクリレート (商標: ニューフロンティアLC9A, 第一工業製薬社製)	50重量部
---	-------

【0076】シート状複合材料の作製

前記組成物1を、坪量157g/m<sup>2</sup>の両面コート紙 (商標: OKトップコートダル, 王子製紙製) からなるシート状支持体の表面に、メイヤーバーを用いて、硬化後の塗被量が10g/m<sup>2</sup>になるように内側塗布液層を塗被し、その上に成型体として用いられる厚さ75μmのポリエステルフィルムを重ね合わせ圧着した後、この重層体に、ポリエステルフィルムの背面から加速電圧175kV、吸収線量3Mrad、酸素濃度500ppm以下の条件で電子線を照射し、樹脂塗布液層を硬化させ、同時に得られた樹脂被覆層およびシート状支持体を一体に接着させた。その後、樹脂被覆層よりポリエステルフィルムを剥離し、電子線硬化樹脂被覆層を有するシート状複合材料を得た。

【0071】また比較例1〜5において使用されたジアクリレートオリゴマーは次の通りであり、本発明の特定の直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマーとは異なり、前記一般式(1)で表される炭素数が少なくとも8個の直鎖状アルキル側鎖構造を分子中に含まない。

ジアクリレートオリゴマー1

【0072】直鎖状アルキル側鎖構造を持たないアルキル系ジアクリレートオリゴマー [分子量約2000、前記一般式(1)で表される炭素数が少なくとも8個の直鎖状アルキル側鎖構造を分子中に含まない] (商標: KU511-1B)

【0073】ジアクリレートオリゴマー2

炭素数が平均2つの直鎖状アルキル側鎖構造ユニットを多くとも24個有するアルキル系ジアクリレートオリゴマー [分子量約2000、分子中に直鎖状アルキル側鎖構造を含むが、それは前記一般式(1)で表される本発明の特定の直鎖状アルキル側鎖構造には該当しない] (商標: KU511-17B)

【0074】ジアクリレートオリゴマー3

炭素数が平均1個の直鎖状アルキル側鎖構造ユニットを多くとも35個有するポリエーテル系ジアクリレートオリゴマー [分子量約2000、分子中に直鎖状アルキル側鎖構造を含むが、それは前記一般式(1)で表される本発明の特定の直鎖状アルキル側鎖構造には該当しない] (商標: PPG2000-U)

【0075】実施例1

下記の操作によりシート状複合材料を作製した。

【0077】下記のように評価し、その評価結果を表1に示す。試験並びに評価方法

(1) 白紙光沢度

白紙光沢度は、JIS Z8741によりグロスメーターVGS-1D (日本電色工業社製) を用い、60°/60°の光沢度を測定した。測定数値が75以上のものは光沢度に優れていると評価した。

(2) 滑り性

滑り性の評価は、JIS K7125に準拠し、相手材料として前記方法により本発明のシート状複合材料を作製する際に用いた坪量157g/m<sup>2</sup>の両面コート紙 (商標: OKトップコートダル, 王子製紙製) を使用し、小型万能測定機 (テスター産業社製) を用いて静摩擦係数を測定した。測定数値が0.70以下のものは滑

り性に優れていると評価した。

### (3) 水接触角

水の接触角は、FIBRO 1100DAT Mk II (FIBRO社製) を使用して、マイクロシリンジから滴下される水滴 (5 $\mu$ l) の形成するシート状複合材料表面上の液滴をビデオカメラを用いてストロボ撮影し、得られた画像からその接触角を求める方法により測定した。接触角が70°以上のものは、十分に臨界面エネルギーが低く、滑り性に優れていると評価した。

### (4) 耐ブロッキング性

耐ブロッキング性は、前記方法で作製したシート状複合材料の電子線硬化樹脂被覆層と、別に用意したシート状複合材料の裏面 (電子線硬化樹脂で被覆されていない面) とを重ね合わせ、プレス機 (ラボプレス: 熊谷理機社製) を用いて4.8 kg/cm<sup>2</sup>の荷重で3時間加

圧、荷重開放後にブロッキング状態を目視観察し、重ね合わさった試験片を二枚に引き剥がして分離する際の手応えを官能評価した。○および△を合格、×は不合格と評価した。

○はブロッキングが全く起こっていないもの

△はブロッキングが軽度で、簡単にサンプルを分離できるもの

×はブロッキングが激しく、簡単にはサンプルを分離できないもの

### 【0078】実施例2

実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物2を調製し、使用した。実施例1と同様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。

#### 組成物2

成 分	配合量
直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー1を主成分として含有する電子線硬化性有機化合物 (荒川化学工業社製)	65重量部
1, 9-ノナンジオールジアクリレート (商標: ニューフロンティアL-C9A, 第一工業製薬社製)	35重量部

### 【0079】実施例3

実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物3を調製し、使用した。実施例1と同

様に強光沢印刷用紙を評価した。評価結果を表1に示す。

#### 組成物3

成 分	配合量
直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー2を主成分として含有する電子線硬化性有機化合物 (荒川化学工業社製)	50重量部
1, 9-ノナンジオールジアクリレート (商標: ニューフロンティアL-C9A, 第一工業製薬社製)	50重量部

### 【0080】実施例4

実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物4を調製し、使用した。実施例1と同

様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。

#### 組成物4

成 分	配合量
直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー3を主成分として含有する電子線硬化性有機化合物 (荒川化学工業社製)	50重量部
1, 9-ノナンジオールジアクリレート (商標: ニューフロンティアL-C9A, 第一工業製薬社製)	50重量部

### 【0081】実施例5

実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物5を調製し、使用した。実施例1と同

様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。

#### 組成物5

成 分	配合量
直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー4を主成分として含有する電子線硬化性有機化合物 (荒川化学工業社製)	50重量部

1, 9-ノナンジオールジアクリレート 50重量部  
(商標: ニューフロンティアレーC9A, 第一工業製薬社製)

【0082】実施例6 様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。  
実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物6を調製し、使用した。実施例1と同組成物6

成 分	配合量
直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレート	
オリゴマー5を主成分として含有する電子線硬化性有機化合物 (荒川化学工業社製)	50重量部
1, 9-ノナンジオールジアクリレート	50重量部
(商標: ニューフロンティアレーC9A, 第一工業製薬社製)	

【0083】実施例7 様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。  
実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物7を調製し、使用した。実施例1と同組成物7

成 分	配合量
直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレート	
オリゴマー6を主成分として含有する電子線硬化性有機化合物 (荒川化学工業社製)	50重量部
1, 9-ノナンジオールジアクリレート	50重量部
(商標: ニューフロンティアレーC9A, 第一工業製薬社製)	

【0084】実施例8 様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。  
実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物8を調製し、使用した。実施例1と同組成物8

成 分	配合量
直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレート	
オリゴマー7を主成分として含有する電子線硬化性有機化合物 (荒川化学工業社製)	50重量部
1, 9-ノナンジオールジアクリレート	50重量部
(商標: ニューフロンティアレーC9A, 第一工業製薬社製)	

【0085】実施例9 様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。  
実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物9を調製し、使用した。実施例1と同組成物9

成 分	配合量
直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレート	
オリゴマー8を主成分として含有する電子線硬化性有機化合物 (荒川化学工業社製)	50重量部
1, 9-ノナンジオールジアクリレート	50重量部
(商標: ニューフロンティアレーC9A, 第一工業製薬社製)	

【0086】実施例10 同様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。  
実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物10を調製し、使用した。実施例1と同組成物10

成 分	配合量
直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレート	
オリゴマー9を主成分として含有する電子線硬化性有機化合物 (荒川化学工業社製)	50重量部

1, 9-ノナンジオールジアクリレート 50重量部

( 商標 : ニューフロンティア L-C9A, 第一工業製薬社製 )

【0087】実施例11

実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物11を調製し、使用した。実施例1と

同様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。

組成物11

成 分	配合量
直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー1を主成分として含有する電子線硬化性有機化合物 (荒川化学工業社製)	50重量部
2-ブチル-2-エチルプロパンジオールジアクリレート (商標 : KU-C9A, 荒川化学工業社製)	50重量部

【0088】実施例12

実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物12を調製し、使用した。実施例1と

同様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。

組成物12

成 分	配合量
直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー1を主成分として含有する電子線硬化性有機化合物 (荒川化学工業社製)	50重量部
ジシクロペンタジエンジアクリレート (商標 : KAYARAD R-684, 日本化薬社製)	50重量部

【0089】実施例13

実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物13を調製し、使用した。実施例1と

同様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。

組成物13

成 分	配合量
直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー1を主成分として含有する電子線硬化性有機化合物 (荒川化学工業社製)	50重量部
イソボロニルアクリレート (商標 : ライトアクリレート IB-XA, 共栄社化学社製)	50重量部

【0090】実施例14

実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物14を調製し、使用した。実施例1と

同様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。

組成物14

成 分	配合量
直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ(メタ)アクリレートオリゴマー1を主成分として含有する電子線硬化性有機化合物 (荒川化学工業社製)	50重量部
トリメチロールプロパントリアクリレート (商標 : M309, 東亜合成社製)	50重量部

【0091】比較例1

実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物15を調製し、使用した。実施例1と

同様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。

組成物15

成 分	配合量
ジアクリレートオリゴマー1を主成分として含有する電子線硬化性有機化合物 (商標 : KU511-1B, 荒川化学工業社製)	50重量部

1, 9-ノナンジオールジアクリレート 50重量部

(商標: ニューフロンティアL-C9A, 第一工業製薬社製)

【0092】比較例2 同様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。  
実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物16を調製し、使用した。実施例1と

組成物16

成 分	配合量
ジアクリレートオリゴマー2を主成分として含有する	
電子線硬化性有機化合物	50重量部
(商標: KU511-17B, 荒川化学工業社製)	

1, 9-ノナンジオールジアクリレート 50重量部

(商標: ニューフロンティアL-C9A, 第一工業製薬社製)

【0093】比較例3 同様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。  
実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物17を調製し、使用した。実施例1と

組成物17

成 分	配合量
ジアクリレートオリゴマー3を主成分として含有する	
電子線硬化性有機化合物	50重量部
(商標: PPG2000-U, 荒川化学工業社製)	

1, 9-ノナンジオールジアクリレート 50重量部

(商標: ニューフロンティアL-C9A, 第一工業製薬社製)

【0094】比較例4 同様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。  
実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物18を調製し、使用した。実施例1と

組成物18

成 分	配合量
ステアリルアクリレート	50重量部
(商標: ライトアクリレートS-A, 大阪有機社製)	
1, 9-ノナンジオールジアクリレート	50重量部

(商標: ニューフロンティアL-C9A, 第一工業製薬社製)

【0095】比較例5 同様にシート状複合材料を評価した。評価結果を表1に示す。  
実施例1と同様の操作を行った。ただし組成物1の代わりに下記の組成物19を調製し、使用した。実施例1と

組成物19

成 分	配合量
ジアクリレートオリゴマー1を主成分として含有する	
電子線硬化性有機化合物	50重量部
(商標: KU511-1B, 荒川化学工業社製)	

ステアリルアクリレート 50重量部

(商標: ライトアクリレートS-A, 大阪有機社製)

【0096】比較例6 1と同様に評価した。評価結果を表1に示す。  
坪量128g/m<sup>2</sup>の片面コート紙(商標: ミラーコー  
トプラチナ, 王子製紙製)のキャストコート面を実施例

【0097】

【表1】



	光沢度	接触角	摩擦係数	耐ブロッキング性
実施例1	97	>90	0.54	○
2	92	>90	0.52	○
3	90	>90	0.59	○
4	88	>90	0.68	△
5	89	>90	0.62	△
6	85	78	0.88	△
7	88	>90	0.52	○
8	85	>90	0.58	○
9	92	>90	0.70	△
10	90	>90	0.68	△
11	95	>90	0.52	○
12	94	>90	0.55	○
13	90	85	0.42	○
14	98	>90	0.29	○
比較例1	88	68	>1	×
2	84	65	>1	×
3	88	60	>1	×
4	-	-	-	-
5	-	-	-	-
6	67	72	0.21	○

【0098】表1からわかるように、本発明によるシート状複合材料は白紙光沢度が極めて高いだけでなく、滑り性、耐ブロッキング性にも優れる（実施例1～14）。しかし、本発明の特定の直鎖状アルキル側鎖構造を有するジ（メタ）アクリレートオリゴマーを含まない電子線硬化樹脂被覆層を有するシート状複合材料は白紙光沢度こそ高いが、滑り性、耐ブロッキング性に劣る（比較例1～3）、またアルキル長鎖を有するが、本発明の特定のジ（メタ）アクリレートオリゴマーに該当しない電子線硬化性有機化合物を含む電子線硬化樹脂被覆層は相分離が激しく、シート状複合材料としての体をなさず、実用に耐えない（比較例4、5）。さらに、一般のキャストコート紙は、滑り性には問題はないものの、

白紙光沢度に劣る（比較例6）。

【0099】

【発明の効果】 本発明は、シート状支持体とその少なくとも一面上に、電子線硬化性樹脂組成物の電子線硬化体からなる電子線硬化樹脂被覆層を設けてなり、滑り性に優れ、長期に積み重ねて保存した場合にも前記電子線硬化樹脂が被覆された面と被覆されていない面、あるいは被覆された面同士がブロッキングを起こすことがなく、しかも白紙光沢度の高いシート状複合材料を提供するための技術として実用上極めて有用である。また本発明のシート状複合材料は前記のような優れた特質を備えているので、印刷材料、包装材料などとして好適ある。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H023 FA04 FA12

4F100 AH00A AK25A AL05A AT00B

BA02 DG10B EJ53A EJ91

GB15 JB14A JK15 JK16A

JN21 YY00A

4J002 BG001 BG071 EH076 ET006

EU026 GG02 GK03 GS00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**